



(2000円)

## 特許登録

(特許法第88条の規定による特許出願)

昭和46年5月8日

特許庁長官 三宅 実 殿

1. 発明の名称 ポリウレタンフォーム製造品の製法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2

5. 発明者

住所 神奈川県横浜市港北区大口町13の8

氏名 田中 寛

4. 特許出願人

住所 神奈川県横浜市港北区大口町1番地

名称 日本発展株式会社

代表者 田中 寛

子方 第5.8

## 明細書

## 発明の名称

ポリウレタンフォーム成形品の製法

## 特許請求の範囲

1. ポリヒドロキシ化合物と有機ポリイソシアネートとを、発泡剤、触媒その他のフォーム化助剤の存在の下でワン・ショット法で反応させてポリウレタンフォームを製造するに当り、原料ポリイソシアネートの1～40%をマスクしたものを使用してポリウレタンフォームを製造し、次にこのフォームを所望形状に保持してそのマスクしたイソシアネート基が熱解離またはそれ以上の温度で物理的に伸縮、屈曲加工すると同時に解離した遊離のイソシアネート基を発現反応させ固定することを特徴とする、ポリウレタンフォーム成形品の製法。
2. ポリヒドロキシ化合物を過剰の有機ポリイソシアネートと反応させて末梢に遊離のNCO基を有するブレボリマーを得、使用した全ポ

⑨ 日本国特許庁

## 公開特許公報

⑩ 特開昭 50-2060

⑪ 公開日 昭50(1975)1.10

⑫ 特願昭 48-50274

⑬ 出願日 昭48(1973)5.8

審査請求 未請求 (全6頁)

序内整理番号

⑭ 日本分類

6681 37

25(S)H501.1

7009 45

26(S)G12

6474 45

26(S)G112

リシンシアートの1～40%に相当する該ブレボリマーの末端ヨリヨリ基をマスク剤と反応させた後で更にポリヒドロキシ化合物と、発泡剤、触媒その他フォーム化助剤の存在の下で反応させることにより、マスクされたイソシアネート基含有ポリウレタンフォームを生成させ、次にこのフォームを所望形状に保持して、そのマスクされたイソシアネート基が熱解離する温度またはそれ以上で物理的に伸縮、屈曲加工すると同時に熱解離によつて遊離したイソシアネート基を発現反応させ固定することを特徴とするポリウレタンフォーム成形品の製法。

## 発明の詳細な説明

本発明はポリウレタンフォーム成形品の改良製法に関する。

本発明は更に詳しくは軟質、半硬質または硬質ポリウレタンフォームの成形品を製造するに当り、使用するポリイソシアネートの1部分をマスクしたイソシアネートをガリオールと、発

溶剤、安定剤、触媒等の存在の下で、試マスクしたポリイソシアネートの解離温度以下にて反応発泡させてポリウレタンフォームを生成させ、次にこのフォーム中のマスクされたイソシアネート基が解離する温度以上に加熱の下で任意形状の例えば成形機内で伸縮、膨脹等の物理的に変形を施すことにより、同時に逃離したイソシアネートの架橋反応を起こさせて、フォームを所望形状に固化させることにより成る、ポリウレタンフォームの成形品の製法に関するものである。

従来一旦製造したポリウレタンフォーム（以下ウレタンフォームと称える）を再加工して成形品を製造する方法としては、カレタングフォーム・ブロックから裁断したシートを加熱下で圧縮成形することによつて薄くて高密度の成形品とますか、或はウエルダー加工法として知られる方法、すなわちウレタンフォームが元來若干熱可塑性であるのを利用し单波またはビュルレザーを併用して、これをその融解温度近くまで

特許 昭50-2060 (2)  
例えば高周波によつて加熱して加压接着させる成型方法が行われた。しかしウレタンフォームは熱可塑性であるよりもむしろ熱硬化性の方が勝つているため、前記の方法によつて充分を構成、加工その他の操作を完成させるには高い加压および長時間を必要とする欠点がある。よつてこれを短時間内に行いつるようカレタングフォームの軟化点を低下させることや、ウレタンフォーム化ポリ塩化ビニルのような熱可塑性樹脂を混合することなどが提唱されたが、これらはいずれもウレタンフォーム固有の特性を保持する成形品を生産することができないし、またそのために熱可塑性が増大するから、成形後に難燃するまでに充分を冷却時間をかけない限り成形品の型くずれを防ぐことができないので生産能率の向上が望めない。いずれにしてもこれら公知の技術では一旦完成したウレタンフォームが再加工の設備で不当に高い温度で長時間高圧の下で圧縮される單なる物理的処理による加工成形法であり、その固定は薄いフォームシ-

トのセルのリブとリブとの表面的部分的融着であるため圧縮率の低い低密度のプレスフォームを製造することは困難である。例えはこの公知方法では見掛け比重が0.025のウレタンフォームから0.1以下に見掛け比重を有する重みを生じない固化した加工成形品を作ることは極めて困難である。

ウレタンフォームの製造工程で発泡直後に、それが未だ完全にキュアせずに多量の残存イソシアネート基を有する時点での圧縮成型する方法を採用すれば、先に述べたようなキュアーの発生したウレタンフォーム・ブロックから裁断したシートを加熱成形する場合よりも、既残存イソシアネート基の架橋反応が同時に行われるために、型くずれしない加工成形品が得られる。しかしこの場合発泡後の経過時間が遅むにつれ残存イソシアネートの量が減少するので、一定の加工成形品を得るためにには発泡時点と再加工成形時点との間に厳密な制約が保たれなければならない欠点がある。殊にこの方法では厚いウ

レタンフォームのシートをそのまま加工するのに困難がある。その理由は、厚い不完全キュアーの発泡体では経時中に層の内部が外部よりも密度が高いためにキュアーが迅速に進み、そのため圧縮加工後内部の密度と外部の密度とに差異を生じて均齊な特性を有する加工成形品を得ることができないからである。

本発明方法によるとときは、上述のような欠点を全く解消することができる。

更に本発明が従来の方法と大きく異なる点は上述のように従来の方法ではフォームのシート相互間に物理的圧縮力をわち吸収状態の下でセルとセルとの単なる物理的圧縮が施せられるだけであるのに対し、本発明ではこのような圧縮下でセルのリブとリブとの単なる物理的圧縮のほかに熱解離によつて生じた遊離CO<sub>2</sub>による化学的架橋反応も伴うので、より充分を成形加工が可能であるのみならず本発明では従来の圧縮接着方法では全く不可能であつた静長下での圧縮加工が可能となつたことである。

特許 第50-2060(3)

かくて本発明によるときはフォームシートを例えれば円形に導曲させた状態で熱加工することにより、その円形の外周辺ではフォームのセルが伸長された状態で、また内側では圧迫収縮された状態で接着、成膜された加工品を得ることが始めて可能となつた。

本発明では最初に述べたように、原料として使用する有機ポリイソシアネートの1部分(1~40g)をマスクしたものを使用するものである。その為一旦生成したウレタンフォームは経時にその残存するマスクされたイソシアネート基は安定であり、これを任意時期において再成型加工する場合に適当な温度に加熱すればそのマスクされたイソシアネート基が解離して遊離のイソシアネート基となり、これが直ちに聚着反応を起すので、加圧、成膜品の固化が一セリ強固に達成される。

従つて、これを未だ完全に冷却しない内に離型しても、成膜品が元の形に戻るおそれがないので作業能率がいちじるしく向上する。要する

に本発明方法では伸縮、加圧等による物理的成型と、化学的反応との併用によって安定した物性で且つ法的にも安定を固化したウレタンフォームの成膜品が得られるのである。かくて本発明方法によるときはウレタンフォームの比較的厚い層のシートを加工することが可能であることは特にその利点として注目するに値する。しかも本発明方法では成膜の際の加圧が従来の方法よりも低くても比較的高密度の成膜品が得られる利点がある。本発明方法は従来注入モールド法によつて製造された被覆用のクラック・パッドや断熱用のパイプカバーのような厚い成膜品を、上述のように予め別途に製造したウレタンフォームを使用して、その場で注入モールド法によらずに適宜製造することができる。その生産費用は注入モールド法によるよりも、いちぢるしく低廉である。因にこのモールド法にありては発泡したウレタン樹脂がキュアするのに16~20分間を必要としたのに対し、本発明方法によるときは10分ないし80秒で

充分なキュアおよび固化を完了させることができる。

本発明方法の利点の一つはこれを加熱接着接着法(ヒート・ラミネーション法)によつて布片との複層体を製造することにある。すなわちこの場合熱解離によつて遊離したウレタンフォーム中のイソシアネート基が、布片と物理的に接着すること以外に、化学的反応を行つからその複層体の接着が一そり強固に行われるのである。

本発明方法では原料有機ポリイソシアネートの全イソシアネート基の約1~40g好ましくは3~20gを熱解離可能なマスク剤にてマスクしたものを使用する。このために遮蔽をマスク剤の例示としてはフェノール類、マロン酸エステル、アセト酢酸エステル、 $\alpha$ -ガブロラクタム、第三ブチルアルコール、アセナルアセトン等が挙げられ、とりわけフェノール類および $\alpha$ -ガブロラクタムが好ましい。

本発明のマスクしたポリイソシアネートの製

造法としては直接に原料有機ポリイソシアネートの1部分を予めマスクするかまたは有機ポリイソシアネートをそのままポリオールと反応させて末端ヨリ0基を有するプレポリマーを一旦製造し、その末端ヨリ0基の全部または1部分をマスク剤との反応によつてマスクしたものをおれどもウレタンフォーム製造原料として使用することである。この場合末端ヨリ0基の全部をマスクした場合には~~マスク~~マスクの原料有機ポリイソシアネートと併用することが必要である。

イソシアネート基をマスクするには原料ポリイソシアネートに対して1/2 当量ないし1当量のマスク剤を作用させる。この場合機械的攪拌を容易にするために溶剤を使用する。この場合では反応完成後に減圧によつて溶剤を除去する。また溶媒の代りに遮蔽の遊離ポリイソシアネートを使用してもよい。この場合未反応の過剰ポリイソシアネートは除去する必要はない。

上述のマスクされた原料からウレタンフォームを製造する場合に使用する水、ポリオール、

第一級、第二級ジアミン等はその活性水素の 1 当量当量クイシジニアート基がマスクされた状態では 0.7~1.2 当量好ましくは 0.85~1.1 当量、また加熱によってマスクが解除された状態では 0.9~1.4 当量、好ましくは 0.95~1.20 当量が適当である。

ポリオールとしてのポリヒドロキシ化合物には聚用のポリエーテル、ポリオールまたはポリエスチルポリホールのいずれも使用できる。これらは所望のウレタンフォームが軟質または半硬質または硬質の連続または独立の細胞フォームであるか否かによつて当業者に周知の方法によつて適宜選択使用する。これらは平均分子量が 300~800 のものである。

これら原料のポリヒドロキシ化合物その他の活性水素含有化合物と反応させる有機ポリイソシアネートとしては慣用の 2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、ヨーキシリレンジイソシアネ

ート、ヨーキシリレンジイソシアネートおよびこれら二者およびヨーキシリレンジイソシアネートの混合物および 1,6-ナフチレンジイソシアネートなどが掲げられ、また特に 2,4-トリレンジイソシアネートとその異性体である 2,6-トリレンジイソシアネートとの重量割合が 80:20 (T-80) 或は 68:32 (T-65) の混合物、或はこれらジイソシアネートと粗製の MDI との混合物等の当該技術に慣用されるポリイソシアネートはいずれも使用でき、その他のイソシアヌレート塩を有する重合イソシアネートも使用できる。

また使用し易い触媒としては慣用の第三級アミン例えばトリエチレンジアミン、ジエチルモルホリン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,8-ブタンジアミン、トリエチルアミンなど、或はジブチルサザシテカレート、ジブチルサザセテート、第一サザオクテート、などの有機サザ化合物などがある。これらの第三級アミンとサザ化合物とは混合して使用するととも

できる。使用する発泡剤としては過酸イソシアネート基と反応して炭酸ガスを発生する例えば水、ほう鹼などの反応性型の発泡剤、或は発熱反応によつて自己分解して CO<sub>2</sub> 或は CO<sub>2</sub> 等のガスを発生するもの或は反応時に容易に気化する例えばトリクロロモノフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、メチシングロライド、ヘーベンタン等が掲げられるが、工業的には水またはトリクロロモノフルオロメタンが好ましい。

また生成した細胞(セル)の安定剤として公知のポリジメタルシロキサン或はポリオキシアリキレンブロック共重合体などのシリコーン系化合物を使用することができます、その代表的なものは米国特許第 2834748 号明細書に記載されている。本発明のウレタンフォームには必要に応じ有機または無機の充填剤を添加することができ、その例示として、本筋ベルブタと/or ポリ塗化ビニルまたはカーボウツクス等のような天然および合成樹脂、硫酸ベリウム、炭酸カルシ

ウム、水酸化アルミニウム、クレー、ガラスチップなどがある。

本発明で成形に使用するマスクされたウレタンフォームはその内部または外面に補強材として布片、金属板、金属または木綿または合成樹脂例えばナイロン等の繊または網を施すことができる。またそのフォームの表面を所望により模様や色彩の施された金属板、紙、合成樹脂のフィルム、ガラス布、フェルト、合成または天然皮革で圧着被覆することもできる。これらはその材料がマスクされたウレタンフォームの解離によつて生じた過酸イソシアネート基と反応性である場合に特に強固に接着される。このようにして本発明による加工成形物は広範を応用面を有する極めて有用なものである。

次に実施例によつて本発明を更に具体的に説明するが本発明はこれらの実施例のみに限定するものではない。

#### 実施例 1

TDI (T-80) として知られる由来の

2, 4-トリレンジイソシアネートと2, 6-トリレンジイソシアネートとの80: 20比混合物7.83gを50°C加熱し、これに液体の下でフェノール14.1, 2gを加えて溶解させ。

N,N,N',N'-テトラメチルプロピレンジアミン0.07gを触媒として添加し、90~95°Cにて3時間反応させて全トリレンジイソシアネートのイソシアネート基の1/2がフェノールにてマスクされた変性トリレンジイソシアネートを得た。これをTコアトとする。

同様にして2.0g(2~3g)8.7gを液体フェノール9.4gと反応させて全イソシアネート基の1/2がフェノールにてマスクされた変性トリレンジイソシアネートを得た。これをTDI-βとする。

別に全くマスクを施さない原料エコイ(T-80)を对照として用意した。これをTコアトとする。

これらの試料A, B, Cをそれぞれ次の第1表に示す4種の配合組成物1, 1', 2および3によつて発泡の下で反応させて4種のマスクされ

持山 H-50-2050(5)  
たイソシアネート基含有ウレタンフォームを常法によつて製造し、60°Cにて20分間キュアさせた。

第 1 表

配合原料	配合組成物			
	1	1'	2	3
GEP-3000*	100	100	100	100
TDI-A	53.8	58	-	-
TDI-B	-	-	82.7	-
TDI-β	-	-	-	45.7
水	38	38	38	38
第一オクタート	0.45	0.2	0.35	0.2
トリレンジアミン	0.80	0.27	0.26	0.23
触媒**	0.8	0.2	0.2	0.2
シリコーン油	1.0	1.0	1.0	1.0
ECO/0.9	9.75	0.98	0.96	1.05
Eco/0.2(解離度の理論値)	1.05	1.15	1.10	1.05

## (注)

\* グリセリンにニテレンオキサイドとプロピレンオキサイド(CM量5%)を付加して得たGEP-3000を、第一オクタートとトリレンジアミン0.8個2.1gのがリエーテルである分子量は3000である。

\*\* N,N,N',N'-テトラメチルブロピレンジアミン。

以上のようにして得たウレタンフォームを各の試料(厚さ3mm)をも時間露置の後200°Cにて加熱し大数枚を数の間に挟んで1, 2g/cm<sup>2</sup>の加圧の下で加熱プレスした。得られた試料の物性を第2表に掲げる。

第 2 表

配合組成物	試験の厚さ(mm)		25秒間プレスした試品 引張り強さ(kg/cm <sup>2</sup> )、伸び(%)
	10秒間プレス	25秒間プレス	
1	1.85	1.65	16.1 140
1'	1.65	1.20	35.0 172
2	1.85	1.95	21.7 188
3	8.75	2.45	9.8 175

第2表の数値から明らかのように本発明方法によるフォーム試料1, 1'および2は对照試料3よりも成型時間がいちじるしく短縮されて強度が大である。

## 実施例2

トリレンジイソシアネート(エ-80)52.5gを、グリセリンとプロピレンオキサイドを付加して得た分子量が3000のポリエーテル3000gと95°Cの温度でも時間15分液体反応させて末塊と10基を有するブレガリマーを製造し、これにフェノール9.4gを加え、更にコアト、ヨーク、ヨークテトラメチルブロピレンジアミン0.82gを加えて70~75°Cでも時間半反応させてマスクされたイソシアネート基含有ブレボリマーを生成させ、その6.0, 3gを実施例1の配合組成物まで使用したTDI-B 43.8g、上記グリセリンとプロピレンオキサイドとの付加によって生じた分子量3000のポリエーテル3000g、トリエチレンジアミン0.18g、第一オクタート0.18g、水3, 0g、ヨーメチルセ

ルホリソル・8タダおよびシリコーン油1・0タと接着剤を糊壁紙上に塗布し厚さが4.0のマスクされたイソシアネート基含有ウレタンフォームシートを得た。このフォームを1日放置の後厚さ1・5mmのパイプカバー用金属にて200°Cで1分間軽くプレスしたところ良好なパイプカバー成形品が得られた。

#### 実施例3

実施例2で中間に得たフォームシートを厚さ1・5mmのシートに裁断し、その2枚のシートの間に織目の粗い綿布を挟み、5kWのケルダーワークにて3秒間ケルダーワーク加工を施した後、更に180°Cの炉の中でも3秒間加熱反応させたところ布片が強力に接着された複層フォームシートが得られた。

#### 実施例4

トリレンジイソシアネート8モルとトリメチロールプロパン1モルとの反応生成物にフェノールをアダクトさせたものと考えられる商品名トリアステーブル（日本ポリウレタン工業株式会

谷間 4350~2060(6)  
社製品）46・8タをトリレンジイソシアネート（7-80）97・4タに溶解して得たマスクイソシアネート134・2タを、トリメチロールプロパンとプロピレンオキサイドとの付加生成物である分子量が4800のポリエーテル200タ、シリコーン油1・4タ、ルーエテルモルホリン0・9タ、トリンジアミン0・22タ、第一オクタエトロノムラクタード、トリクロロメチルオロメタン8タ、水8タと共に搅拌し厚さが2.5mmのウレタンフォームのシートを得た。これを直徑8mmの鉄パイプに巻き付けて180~220°Cに加熱したところフォームスキンでカバーされた鉄パイプが得られた。

#### 実施例5

粗粒のモル・4-ジフェニルメタンジイソシアネート688・5タにフェノール70を加え、この混合物に触媒としてリ・ヨ・ヨ・ヨーネトラメチルプロピレンジアミン0・06タを加えて、60°Cにて3時間反応させた。得られたマスクイソシアネート88・8タ、ビスフェノールAにプロピ

レンオキサイドを付加して得た分子量330のポリエーテル8タ、グリセリンにプロピレンオキサイドを付加して得た分子量468のポリエーテル8タ、モノフルオロトリクロロメタン8タ、ヨ・ヨ・ヨ・ヨ・ヨーネトラメチルプロピレンジアミン0・9タおよびシリコーン油1タの混合物を搅拌反応させて厚さ5mmのウレタンフォームを作つた。このフォームを厚さ1mmに裁断して、直徑16mmの円に巻きし、針金にて固定した後180°Cで3分間キュアしたところ巻きしたままの形で固定された硬質ウレタンフォームが得られた。

出版人 日本特殊塗料株式会社  
代理人 弁理士 高木六郎  
代理人 弁理士 高木文生

#### 5. 代 理 人

住 所 東京都港区西新橋1丁目18番6号  
電通ビル

姓 名 弁理士(4228)高木六郎  
(ほか1名)

#### 6.添付書類の目録

(1) 著 紹 書	1通
(2) 著 曹 原 本	1通
(3) 委 任 状	1通

#### 7. 他記以外の代理人

住 所 東京都港区西新橋1丁目18番6号  
電通ビル

姓 名 弁理士(4868)高木文生